

NEW ORGANOSILICON COMPOUND, ITS PRODUCTION AND SURFACE TREATING AGENT AND RESIN ADDITIVE USING THE SAME

Patent Number: JP2000297094
Publication date: 2000-10-24
Inventor(s): KUMAGAI MASASHI
Applicant(s): JAPAN ENERGY CORP
Requested Patent: JP2000297094
Application Number: JP19990108246 19990415
Priority Number(s):
IPC Classification: C07F7/18; C08K5/54
EC Classification:
Equivalents: JP3523804B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new compound useful as a surface treating agent, etc., for improving the adhesion of a metal such as copper, steel or aluminum or an inorganic substance such as glass fibers, silica, aluminum oxide or aluminum hydroxide to a resin.

SOLUTION: This compound is represented by formula I [R1 to R3 are each H, a 1-20C alkyl, vinyl, phenyl or benzyl or R2 and R3 may be bonded to provide a benzene ring; R4 is H or a 1-3C alkyl; R5 and R6 are each a (1-5C alkoxy- substituted)1-5C alkyl; m is 1-10; n is 1-3], e.g. a compound represented by formula II. The compound represented by formula I can be produced by a method, etc., for reacting, e.g. (A) an imidazole compound represented by formula III with (B) an acrylic silane represented by formula IV in an amount of 0.1-10 mol, preferably 1 mol based on the component A at 40-150 deg.C. The compound represented by formula I is contained as an active component to afford a surface treating agent or a resin additive.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-297094
(P2000-297094A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	V 4 H 0 4 9
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-108246

(22) 出願日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 熊谷 正志

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株

式会社ジャパンエナジー磯原工場内

(74) 代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄 (外2名)

最終頁に続く

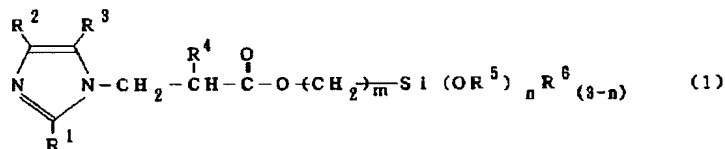
(54) 【発明の名称】 新規有機ケイ素化合物およびその製造方法並びにそれを用いる表面処理剤および樹脂添加剤

(57) 【要約】

【課題】 金属および無機物質と樹脂との接着性を向上させる有機ケイ素化合物の提供。

* 【解決手段】 下記一般式 (1) で表される新規有機ケイ素化合物。

* 【化1】



(ただし、式中、R¹、R²、R³は水素、炭素数が1～20のアルキル基、ビニル基、フェニル基、又はベンジル基であり、R⁴は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、R⁵、R⁶は炭素数1～5のアルコキシル基で置

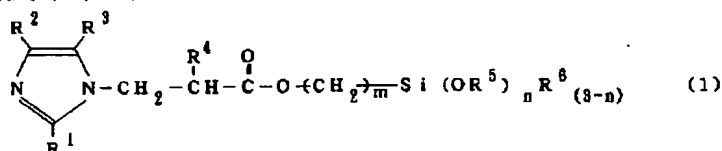
換された又は無置換の炭素数1～5のアルキル基であり、mは1～10、nは1～3の整数である。ただし、R²、R³は結合してベンゼン環になっても良い。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される新規有機ケ*

* イ素化合物。

【化1】

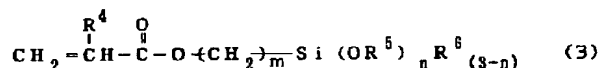


(ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素、炭素数が1～20のアルキル基、ビニル基、フェニル基、又はベンジル基であり、 R^4 は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 、 R^6 は炭素数1～5のアルコキシル基で置換された又は無置換の炭素数1～5のアルキル基であり、 m は1～10、 n は1～3の整数である。ただし、※

※ R^2 、 R^3 は結合してベンゼン環になっても良い。)

【請求項2】 下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(3)で表されるアクリルシランを40～150℃で反応させることを特徴とする請求項1記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【化2】



(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 、 n は一般式(1)と同義)

【請求項3】 請求項1に記載の有機ケイ素化合物を有効成分とする表面処理剤。

【請求項4】 請求項1に記載の有機ケイ素化合物を有効成分とする樹脂添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅、鉄鋼、およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性の改善を行うための表面処理剤、または、エポキシ樹脂等の樹脂の機械的強度の改善を行うための樹脂添加剤およびさらに有用な有機ケイ素化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器のボードは銅箔と紙-フェノール樹脂含浸基材やガラス-エポキシ樹脂含浸基材等を加熱、加圧して銅張積層板を作成した後、エッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより作られる。

【0003】これらの過程では、銅箔と基材との接着、加熱、酸やアルカリ液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、さまざまな性能が要求される。これらの要求を満たすために、銅箔は黄銅層形成処理(特公昭51-35711号公報、同54-6701号公報)やクロメート処理、亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とからなる亜鉛-クロム基混合物被覆処

理(特公昭58-7077号公報)、シランカップリング剤処理等が検討されている。また、樹脂は樹脂や硬化剤の種類およびその配合量を変えたり、添加剤等によって上記要求特性を満足させている。また、ガラス繊維はシランカップリング剤等の表面処理等が検討されている。しかしながら、最近、プリント回路が緻密化しているので、使用される電子機器用のボードに要求される特性はますます厳しくなっている。

【0004】これに伴うエッチング精度の向上に対応するため銅箔のブリブレッグと接着される粗化面(M面)にはさらに低い表面粗さ(ロープロファイル)も求められている。しかし、M面の表面粗さは一方ではブリブレッグとの接着にあたって、アンカー効果をもたらしているもので、M面に対するこのロープロファイルの要求と接着力の向上とは二律背反の関係にあり、ロープロファイル化によるアンカー効果の低減分は別の手段による接着力の向上で補償することが必要である。

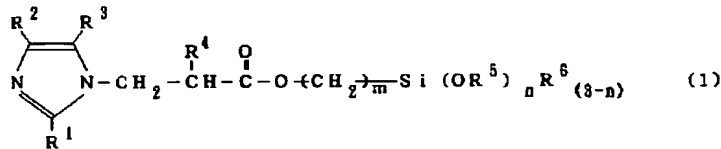
【0005】また、発電所などの高電圧・高容量の機器や半導体の封止等に使われている電気絶縁用注型材料はエポキシ樹脂のマトリックス中にシリカやアルミナ等の無機物質を充填した複合材料である。これらの材料には様々な電氣的・機械的特性が要求されており、それらの特性を満足させるためには、無機物質と樹脂の接着性を向上させる必要がある。この対策としてシランカップリング剤を樹脂中に添加したり、無機物質をシランカップリング剤で表面処理することが提案されているが、さらなる樹脂/無機物質界面の改善が要求されている。

【0006】

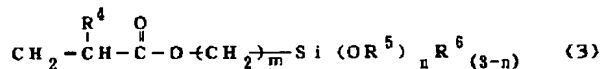
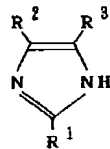
【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした要請に対応できる、すなわち銅、鉄鋼、およびアルミニウム等の金属またはガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機物質と樹脂との接着性を向上させることができる新規有機ケイ素化合物、その製造方法、並びにそれを用いた表面処理剤または樹脂添加剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を進めた結果、前記一般式(1)に示す新規有機ケイ素化



【0010】(ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素、炭素数が1～20のアルキル基、ビニル基、フェニル基、又はベンジル基であり、 R^4 は水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 、 R^6 は炭素数1～5のアルコキシル基で置換された又は無置換の炭素数1～5のアルキル基であり、 m は1～10、 n は1～3の整数である。ただし、 R^2 、 R^3 は結合してベンゼン環になっても※



【0012】(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 m 、 n は一般式(1)と同義)

(3) 前記(1)に記載の有機ケイ素化合物を有効成分とする表面処理剤、

(4) 前記(1)に記載の有機ケイ素化合物を有効成分とする樹脂添加剤、にある。

【0013】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】上記一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 は、水素、炭素数1～20のアルキル基、ビニル基、フェニル基、又はベンジル基であれば本発明の効果を十分に発揮する。ただし、これらの置換基は使用する用途によって適したものを選定する必要がある。すなわち、フィラーや金属等に水溶液で表面処理したい場合は、水素または炭素数の少ないアルキル基が溶解性の点で好ましい。

【0015】また、樹脂に添加する場合は、対象樹脂と

* 化合物を金属または無機物質に表面処理した場合、樹脂との接着性を向上させることができ、また、エポキシ樹脂等の樹脂に添加しても硬化反応が促進され、かつ機械的強度が改善されることを見出した。

【0008】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、その要旨は、

(1) 下記一般式(1)で表される新規有機ケイ素化合物、

【0009】

【化3】

※良い。)

(2) 下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(3)で表されるアクリルシランを40～150℃で反応させることを特徴とする前記(1)記載の有機ケイ素化合物の製造方法、

【0011】

【化4】

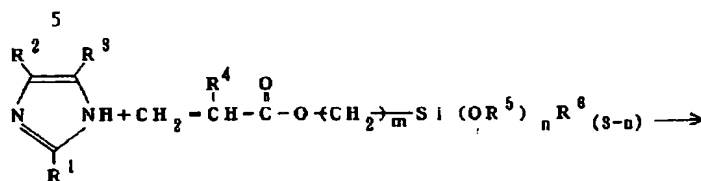
(2)

の相溶性が高い置換基を選定する必要がある。上記一般式(1)における R^5 、 R^6 は、炭素数1～5のアルコキシル基で置換された又は無置換の炭素数1～5のアルキル基であるが、特に合成の容易性やシランの加水分解、縮合のし易さの点からメチル基またはエチル基が好適である。また、 n は1～3であるが、金属、無機物質や樹脂との反応性や架橋性の高い方が接着特性が向上するため、 n は2または3が好適である。また、 m は1～10である。

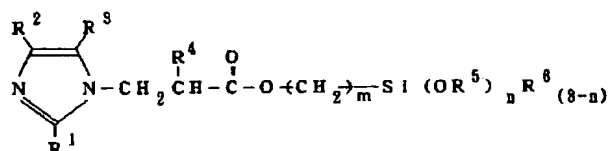
【0016】本発明の上記新規有機ケイ素化合物(1)は下記反応式(4)で表される反応により合成される。すなわち、イミダゾール化合物とアクリルシランを混合し、40～150℃に加熱することにより製造することができる。

【0017】

【化5】



(4)



【0018】(反応式中、各記号は前記と同義)上記反応式(4)のイミダゾール化合物とアクリルシランの反応モル比はイミダゾール化合物1モルに対して0.1～10モルのアクリルシランを反応させることにより製造できるが、イミダゾール化合物1モルに対してアクリルシランを1モル以下で反応させることが望ましい。これらの新規有機ケイ素化合物は、過剰のイミダゾールを水で洗浄するか、蒸留することにより簡単に単離される。

【0019】上記、新規有機ケイ素化合物を金属または無機物質の表面処理剤として用いる場合、その金属または無機物質には特に制限がない。例えば、金属では、銅、鉄、アルミニウム、亜鉛等またはそれらの合金、無機物質ではガラス繊維、シリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、タルク等である。表面処理は、そのまま塗布しても良いが、水、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.001～20重量%になるように希釈して噴霧するか、この液に金属または無機物質を浸漬させる方法で塗布することが簡便で好ましい。

【0020】なお、この新規有機ケイ素化合物は単独で用いても良いが、他のシランまたはチタネートカップリング剤、防錆剤と混合しても良い。

【0021】上記、本発明の新規有機ケイ素化合物は樹脂添加剤として用いる場合、その樹脂には特に制限がなく、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でも良いが、特に*

*はエポキシ樹脂に添加すると硬化剤または硬化促進剤として効果的に作用し、本発明の効果を十分に発揮することができる。本発明の新規有機ケイ素化合物は樹脂中のそのまま添加してもアルコール系、芳香族系、脂肪族系有機溶剤に溶解して添加しても良い。添加量は樹脂100に対して0.001～50添加すれば本発明の効果を十分発揮できる。なお、本発明の新規有機ケイ素化合物は、硬化剤、シランカップリング剤、可塑剤等の添加剤等と併用しても良い。

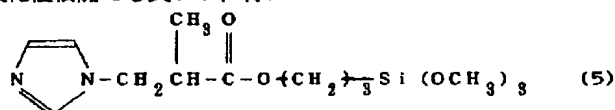
【0022】

【発明の実施の形態】実施例1

イミダゾール13.6g(0.2モル)とメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン24.8g(0.1モル)を混合し、100℃で11時間反応させた。室温まで冷却後、酢酸エチル100mlを加え、純水100mlで3回洗浄することにより過剰のイミダゾールを除去した。これにモレキュラーシーブスを添加し、1晩酢酸エチル溶液を乾燥した。その後、酢酸エチルをロータリーエバポレーターで留去し、下記式(5)で示される目的精製物を28.2g(収率78.7%)得た。得られた化合物はFT-IR、NMRにより同定した。本化合物の¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IRスペクトルを図1～3に示す。

【0023】

【化6】



【0024】実施例2 表面処理剤としての適用

アルミ合金板(JIS H4000に規定するA2024P、日本テストパネル製、厚さ1.6mm、25×100mm)を上記実施例1で合成された新規有機化合物の0.4%メタノール溶液に浸漬した後、熱風乾燥することにより表面処理した。この表面処理したアルミ合金板2枚をエポキシ樹脂組成物[エビコート828(エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ製):100部、ジシア

ンジアミド(関東化学(株)製):5部、2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成製):1部]により100℃で1時間+150℃で1時間の硬化条件で接着し、JIS K6850に準じて引っ張り剪断接着試験を行った。また比較として未処理のアルミ合金板、および0.4%3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液で処理したアルミ合金板についても同様に評価した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

表 1 引張り剪断接着試験結果

処 理 剤	接着強度 (KN/cm ²)
新規有機ケイ素化合物	1.21
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.79
未 処 理	0.75

【0026】実施例3

樹脂への添加剤としての適用

未処理のアルミ合金板2枚をエポキシ樹脂組成物〔エビコート828：100部、ジシアンジアミド（関東化学（株）製）：5部、実施例1で得られた新規有機ケイ素化合物：1部〕により100℃で1時間+150℃で1時間の硬化条件で接着し、JIS K6850に準じて*

*引張り剪断接着試験を行った。その結果を表2に示す。また、比較として新規有機ケイ素化合物の代わり

に、2-エチル-4-メチルイミダゾール1部を用いて同様に評価した。その結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

表 2 引張り剪断接着試験結果

添 加 剤	接着強度 (KN/cm ²)
新規有機ケイ素化合物	1.15
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.75

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の新規有機ケイ素化合物は表面処理剤、樹脂添加剤として金属と樹脂との接着性を改善することができる。

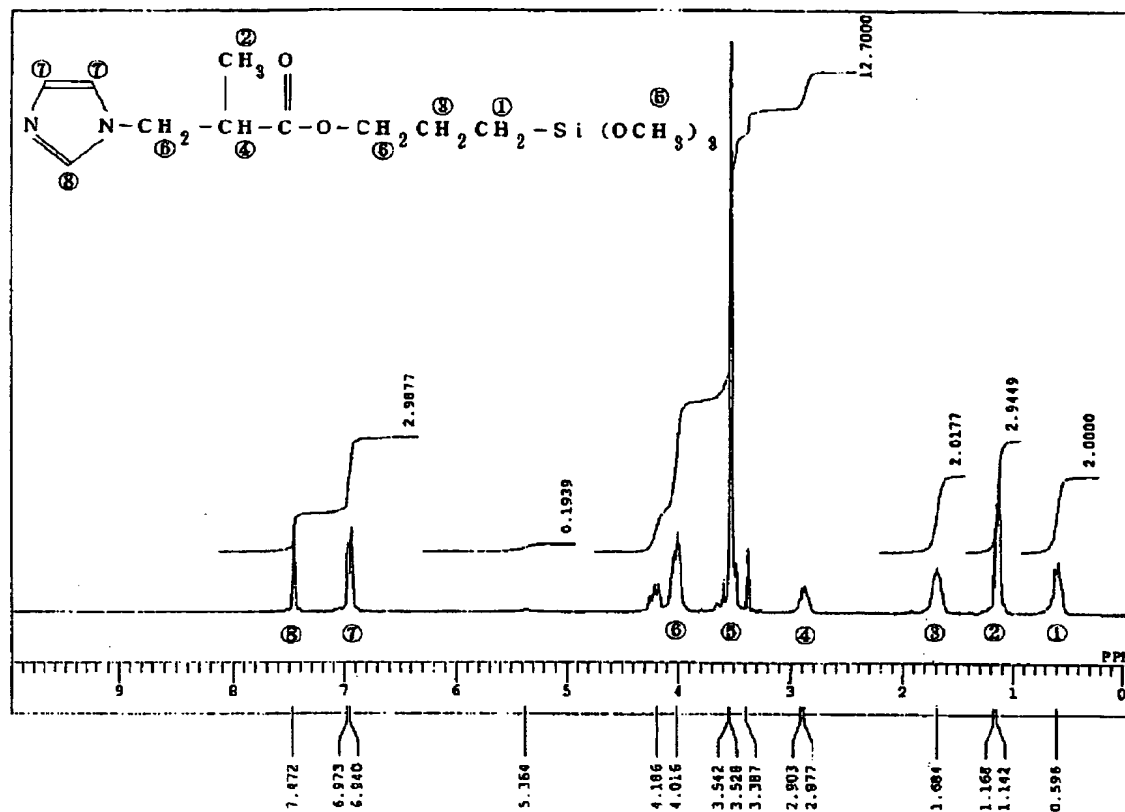
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成された有機ケイ素化合物の¹H-NMRチャート。

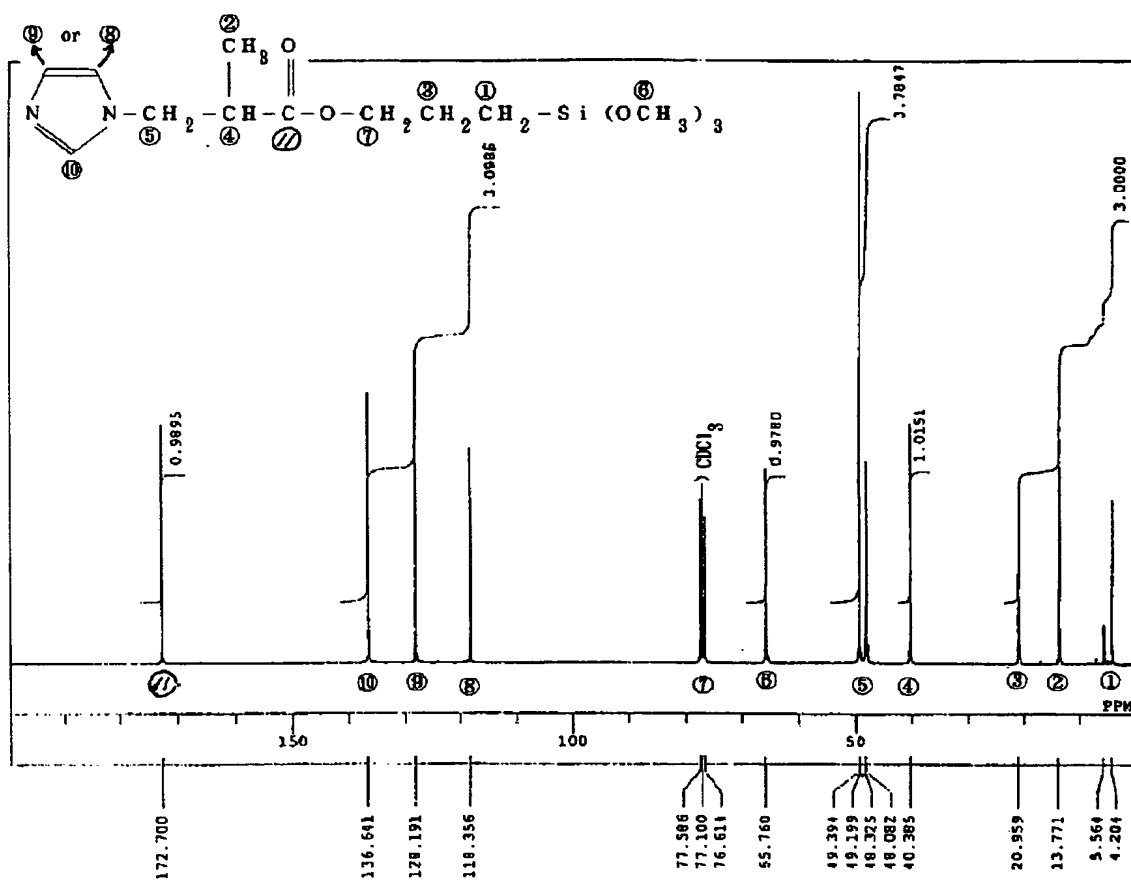
【図2】同上、¹³C-NMRチャート。

【図3】同上、FT-IRチャート。

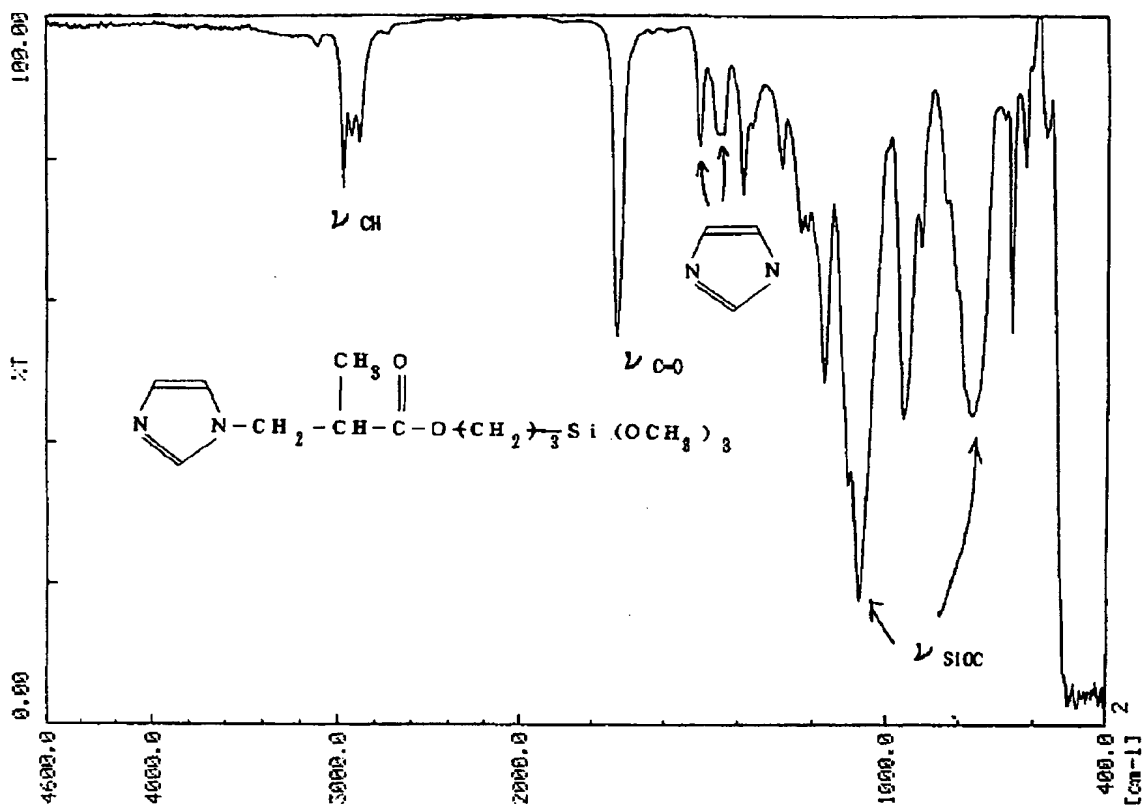
【図 1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ64 VR20 VR40
 VS30 VT43 VT49 VU16 VU21
 VW02 VW32
 4J002 AA011 AA021 CD001 DA077
 DA097 DA107 DC007 DE077
 DE147 DE217 DJ017 DJ047
 DL007 EX076 FA047

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.